

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310078

研究課題名(和文) Wet Processによる有機半導体超格子の創成

研究課題名(英文) Construction of Organic Semiconductor Superlattices by soft solution process

研究代表者

國武 雅司 (Kunitake, Masashi)

熊本大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：40205109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円、(間接経費) 4,140,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、ソフト溶液プロセスによる分子ブロックが自己組織的に構築される共役的に結合された新規共役系高分子の自己組織的構築とその秩序的三次元集積化である。穏やかな条件で化学平衡的に反応が進行するシフベース形成反応を利用して、固液界面で自己組織的に集積した新規共役系三次元集積構造の構築とそのための方法論を明確にすることが出来た。吸着平衡系を利用した分子1層レベルの二次元共役分子フレームワーク MOF/COF を形成に成功し、さらに反応平衡制御による秩序的連続集積にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Colorful p-conjugated nanofilms with unique mesostructures formed spontaneously on hydrophobic substrates from aqueous solutions in the presence of simple aromatic building block molecules under ambient conditions. We thus report the results of surface-mediated polycondensation and chemical liquid deposition. The Schiff base coupling reaction applied for this soft solution process is a dynamic reversible covalent coupling reaction that can be managed by careful changes in solution conditions based on adsorption and polymerization equilibria. This low-cost and eco-friendly bottom-up method allows great diversity in terms of the design of primary polymeric chemical structures by the selection of building blocks without the need to consider the solubility of the polymer. This paves the way to a true bottom-up assembly of a vast array of solid-supported, designer supramolecular nanoarchitectures with potential use as functional materials for next-generation organic electronics.

研究分野：ナノ・マイクロ科学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学/ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：STM 化学液相成長 有機半導体 超薄膜 超格子 COF ソフト溶液プロセス 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

リソグラフィに代表されるトップダウンタイプのナノテクノロジーに対して、ボトムアップタイプのナノテクノロジーとして、固体表面での分子の自己組織化に基づく連続秩序性を有する構造体、ないしは規則性有機・高分子ナノ界面を構築する技術が注目を集めている。電子的、光学的あるいは磁性的特性を有する機能分子を規則的に配置・結合する技術は、ボトムアップナノテクノロジーによる分子デバイス構築を目指した次世代の根幹技術として期待されている。

固体表面での有機化学反応は、触媒反応もしくは固体表面の修飾として語られることが多い。しかし比較的相互作用の弱い物理吸着的な吸着系を設定すると、溶液相からの分配を制御するによって比較的容易に固液界面での自己組織化を誘起することができる。こうした研究はトンネル顕微鏡 (STM) 観察と組み合わせられることで、目で見える自己組織化として研究されている。固体表面上における2次元ナノ構造の自己組織的構築は、ボトムアップ手法による分子デバイス構築のプロトタイプとして大きな注目を集めている。しかし、分子配列構造の美しさと裏腹に、二次元の分子膜では機能性の評価、応用に限界があり、材料分野への新たな切り口が求められていた。

これまで超分子の構造構築に関する研究は van der Waals 力や水素結合といった比較的弱い分子間相互作用に基づく構造形成の報告に限られていた。これは共有結合のように強い分子間相互作用が存在する系ではランダムな構造になりやすく、高度に制御された構造の構築が困難であるためである。共有結合性のナノ構造を形成させることは、剛直なナノ構造の形成という意味だけでなく電子的、磁気的特性の発現の可能性という観点で非常に重要である。熱力学的平衡系からの共有結合性超分子ナノ構造構築へ向けた新しいアプローチを検討している。具体的には、固液界面における分子の分配平衡と、平衡的に進行する共有結合形成反応の2つの平衡を同時制御することによって、熱力学的平衡系に基づいた共有結合性ナノ構造の構築を目指している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、秩序的二次元三次元構造を有する新規 共役高分子の自己組織的構築法の開拓である。穏やかな条件で平衡的に反応を制御可能なシフベース形成反応を利用して、固液界面で自己組織的に集積した新規 共役系三次元集積構造の構築とそのための方法論の確立を目指す。吸着平衡系を利

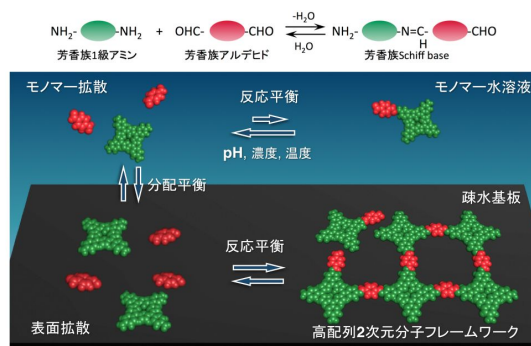


図1 界面選択的二次元分子カップリング反応

用した分子1層レベルの二次元 共役分子フレームワークを形成し、さらに秩序的連続集積化による有機半導体超格子超薄膜の創成を目指すことを目的とした。

3. 研究の方法

ビルディングブロックとなる芳香族アミンと芳香族アルデヒドの混合水溶液中に、金単結晶やグラファイトなどの疎水性基板を浸漬し、表面選択的に縮合反応を進行させることで、共役高分子薄膜を作成した。

Schiff base カップリングは、共有結合を形成するにもかかわらず、室温・水中で進行する平衡反応である。強酸性条件ではほとんど反応は進行しないが、塩基性になると反応平衡は生成系に傾くので、水溶液の pH によって、反応平衡をコントロールすることが可能である。界面選択的に反応を制御するために、水溶液中の pH は、液相で反応が進行できない(わずかに酸性の)臨界 pH に設定する。

溶液相では反応が起らない条件下であっても、液相中に溶解したモノマーが基板表面に吸着され、固液界面で局所的にモノマーの濃度が高くなる濃縮効果と固液界面が疎水的であることによる脱水反応の促進により、基板表面だけで重縮合反応が進行する(図1)。触媒、熱処理や窒素雰囲気等は不要である。

4. 研究成果

(1)平衡カップリング反応を利用した共有結合性二次元超分子構造の構築

Schiff base カップリングを利用した固液界面を利用したナノ構造構築とその場 STM 観察に多くの組み合わせで成功した。例えば、二官能性の芳香族アミン 4,4'-Diaminostilbene (ASB) と、同じく2官能性の芳香族アルデヒド Terephthalaldehyde (TPA) を含む混合水溶液中では、ヨウ素修飾

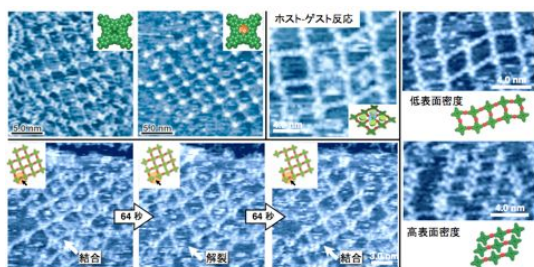


図 2 界面重縮合で作成した共有結合性ポルフィリン二次元格子の電気化学 STM

金(111)単結晶基板上に生成した 1 次元ポリマーが単分子膜として最密配列した構造が電気化学 STM によるその場観察された。固液界面で直線状に成長したポリマー鎖が、基板上で二次元に最密充填した結晶領域を形成し、それらの二次元結晶ドメインがパッチ状に入り組んだモザイク構造を取っている。さらに、四官能性のポルフィリン (TAPP) と二官能性芳香族アルデヒド (TPA) を組み合わせると、メッシュ状のフレームワーク構造を形成することにも成功した(図 2)。

溶液中でのその場 STM 観察により、このフレームワーク構造は、可逆的な反応平衡によって結合と開裂を繰り返しており、このことによって熱力学的平衡構造に到達していることを、視覚的に証明することに成功した。また、フレームワーク内部に、結合に関与していないフリーな TAPP がゲストとして出入りしている様子も確認されている。ここでは、モノマー分子がトラップされている様子が観察されているが、任意のゲスト分子に合わせて格子のサイズや形状をデザインすることで、選択的な分子認識が可能であると思われる。

(2)化学液相成長法による水溶液からの 共役高分子ナノ薄膜の自発成長

界面での Schiff base カップリング反応において、反応平衡を生成系の方向へ少し動かす、すなわち pH を塩基性にシフトさせる、あるいは、モノマー濃度を高めることによって、芳香族 Schiff base ポリマー生成を連続的に行わせて 共役高分子薄膜として成長させることに成功した。ソフト溶液プロセスによる新たな化学液相成長法として位置づけ検討した。

様々なビルディングブロックの組み合わせから、疎水性基板上で化学液相成長を行うことに成功した。pH をコントロールしたモノマー水溶液(室温)に、疎水性基板を、数時間のオーダーで浸漬するといった極めて簡便な操作で薄膜成長させることができた。非常に単純な芳香族分子の組み合わせから、赤から青まで多様な色を示す薄膜を積層する

ことができた。これは縮合反応による 共役系の拡張を示している。基板として、高配向性グラファイト (HOPG)、シランカップリングにより長鎖アルキルを修飾したガラス、蒸着金、ヨウ素修飾蒸着金、水銀など、様々な疎水性基板において薄膜形成が可能であった。積層される薄膜の構造・特性は、基板に強く影響されていることも明らかになった。

薄膜の色はビルディングブロックの組み合わせだけでなく、溶液への浸漬時間、すなわち薄膜の成長度によっても大きな違いが見られた。経時的に積層した ASB - TCA および ASB - TPA 系の薄膜の反射 UV-Vis 吸収スペクトルから、浸漬時間の増加に伴い吸光度が増大するだけでなく、吸収帯が長波長シフトしていることが確認された。

このような長波長シフトは、ポリマーの分子量の増大だけではなく、分子間の スタックによる 共役系の発達に起因するものであると考えられる。一方で共役系が切断されていると考えられる ASB-Isophthalaldehyde (IPA) を用いて作成した薄膜では、吸収帯の長波長シフトは見られず、吸光度の増大のみが確認された。薄膜の膜厚が経時的に増加するとともに、平面性の高いコンフォメーションを有する共役鎖が連続した系においては、共役系が徐々に発達していることも確認された。

化学液相成長法により形成された薄膜は、いずれの組み合わせにおいても、積層の初期段階では粒子状の構造体が観察された。積層時間を長くしていくにつれて、いくつかの系ではスポンジ状の高比表面積な構造が形成されていることが明らかになった。例えば、24 時間の浸漬によって形成された ASB-2,5-Thiophenedicarbaldehyde (TCA) の薄膜では、ポリマーが軸に沿ってスタックして 45 ~ 55 nm の直径を持つバンドルを形成し、それが互いに絡み合ったようなネットワーク構造を形成していた。これらの高比表面積なネットワーク構造の生成は、液相中からの沈殿堆積ではなく、明らかに高分子表面でのその場重縮合によって構築されたものであることを示唆している。ネットワーク構造の形成メカニズムは以下のように考えられる。

まず、モノマー濃度が比較的低く、十分に表面での反応が速い場合、溶液相からのモノマーの拡散による供給で膜成長が律速される(拡散律速)。このような条件下では、構造体頂点の突起部分("丘")で選択的に反応が進行する。なぜなら液相中のモノマーはブラウン運動によってランダムウォークしているため、モノマーの供給という観点では、構造体の "丘" 部分は "谷" 部分よりも明らかに有利だからである。

このため、化学気相成長における垂直的な

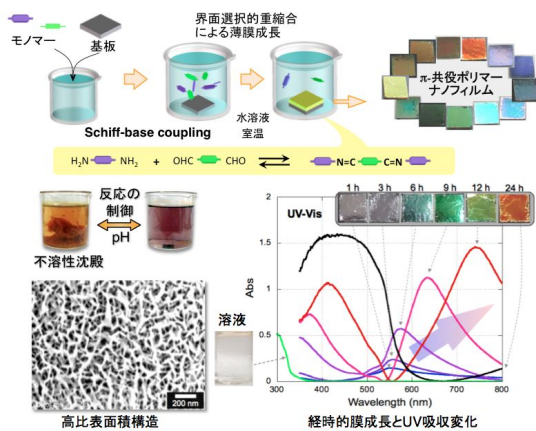


図3 化学液相成長法で作成したポリアゾメチン薄膜とその構造の多様性

蒸着による物質供給で作られるような均一な構造とは対照的に、化学液相成長では多孔性のより複雑なネットワーク構造が形成されやすい。さらに興味深い構造として、スタンディングナノウォール構造の形成にも成功した。

このような高比表面積の構造は、有機半導体素子への応用を考えた際に、ヘテロ接合などの接合面として、非常に有利であるとかんがえられる。

サイクリックボルタンメトリーを用いて、ASB-TCA 薄膜の電気化学バンドギャップを測定したところ、1.6 eV であり、類似構造を持つポリアゾメチンと比べて小さな値が得られた。

これは (1) 分子間の スタックや (2) 薄膜中で平面的にコンフォメーションが制限されることに起因した 共役系の広がりによるものであると考えられる。さらに、化学液相成長法で形成されるポリマーは長鎖アルキル鎖やかさ高い置換基を有していない pristine な化学構造であるために、分子間の スタックがより強固であるためではないかと思われる。形成された薄膜が、一般的な有機溶媒や、1 M 程度の酸・塩基中でも非常に安定であったことから、比較的強い分子間の 相互作用が存在していることを示している。

また、ある組成の水溶液中で成長させた薄膜を、異なる種類のビルディングブロックを含む水溶液に移し変えることによって、段階的に異種の化学構造を有する薄膜 (ヘテロ膜) を積層することができた。

本手法では、ビルディングブロックを C=N 共役結合によってつなぎあうことで、二次元・三次元に拡張した 共役系ナノシートや超薄膜材料の構築が可能となった。ビルディ

ングブロックの組み合わせを自由に選択することで薄膜の特性をチューニングすることができ、浸漬時間などの積層条件を振ることで膜厚や表面形態を任意に制御できるため、非常に設計性の高い手法といえる。

さらに途中から別な膜を載せることで、多様なヘテロ膜を積層することも可能である。共役ポリマーの薄膜を水系から自発的かつ基板表面選択的に形成させることが可能である本手法は、有機エレクトロニクス材料分野において、物質合成とデバイスへの組み込みという二つに分けられていたプロセスを、その場合成という形に置き直した新たなウェットプロセスとして展開が期待される。特に、大掛かりな装置もエネルギーも必要としない技術である点も大きなメリットである。さらなる発展を期待したい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 11 件)

M. Kunitake, R. Higuchi, R. Tanoue, S. Uemura, Self-assembled -conjugated macromolecular architectures - A soft solution process based on Schiff-base coupling, Current Opinion in Colloid and Interface Science in press, 査読有, DOI:org/10.1016/j.cocis.2014.03.003

R. Tanoue, R. Higuchi, K. Ikebe, S. Uemura, N. Kimizuka, A. Z. Stieg, J. K. Gimzewski, M. Kunitake, Positional Selectivity of Reversible Azomethine Condensation Reactions at Solid/Liquid, Interfaces Leading to Supramolecular Formation, J. Electroanal. Chem. Special Issue "In Honor of Kingo Itaya on His 65th Birthday", 査読有, 716, 2014, 145-149. DOI:10.1016/j.jelechem.2013.11.022

R. Tanoue, R. Higuchi, K. Ikebe, S. Uemura, N. Kimizuka, A. Z. Stieg, J. K. Gimzewski, M. Kunitake, Thermodynamic Self-Assembly of Two-Dimensional - Conjugated Metal-Porphyrin Covalent Organic Frameworks by "On-Site" Equilibrium Polymerization, J. Nanosci/ Nanotechnol, 査読有, 13, 2013, 1-6. DOI:10.1166/jnn.2014.8540

R. Higuchi, R. Tanoue, K. Sakaguchi, K. Yanai, S. Uemura, M. Kunitake, Vertically standing nanowalls of pristine poly (azomethine) on a graphite by chemical liquid deposition, Polymers, 査読有, 54(14), 2013, 3452-3457. DOI:10.1016/j.polymer.2013.04.065

S. Uemura, M. Aono, K. Sakata, T. Komatsu, M. Kunitake, Thermodynamic Control of 2D

Bicomponent Porous Networks of Melamine and Melem: Diverse Hydrogen-Bonded Networks, *The Journal of Physical Chemistry*, 査読有, 117(47), 2013, 24815-24821. DOI:10.1021/jp406810c

國武雅司、界面で作る規則構造化高分子超分子からナノデバイスを目指して、高分子、高分子の新展開, 査読有, 62(9)、2013、519-523

S. Yoshimoto, K. Sakata, R. Kuwahara, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, M. Kunitake, Electrochemically-Controlled 2D Assembly of Paddle-wheel Diruthenium Complexes on the Au(111) Surface and Identification of their Redox States, *The Journal of Physical Chemistry*, 査読有, 116(33), 2012, 17729- 17733. DOI:10.1021/jp305951d

R. Tanoue, R. Higuchi, K. Ikebe, S. Uemura, N. Kimizuka, A. Z. Stieg, J. K. Gimzewski, M. Kunitake, In situ STM Investigation of Aromatic Poly (azomethine) Arrays Constructed by "On-site" Equilibrium Polymerization, *Langmuir*, 査読有, 28(39), 2012, 13844-13851. DOI:10.1021/la302863h

R. Higuchi, R. Tanoue, N. Enoki, S. Katahira, Y. Miyasato, K. Sakaguchi, S. Uemura, N. Kimizuka, M. Kunitake, Chemical Liquid Deposition of Conjugated Polymers onto Graphite by Spontaneous On-Site Polycondensation in Aqueous Solution, *Chem. Commun*, 査読有, 48 (25), 2012, 3103-3105. DOI:10.1039/c2cc16975d

樋口倫太郎、甲斐嵩平、坂口和樹、上村忍、國武雅司、液液・固液界面での化学反応を利用した高分子ナノ材料の創成、ネットワークポリマー、査読有、33(2)、2012、146-153.

田上亮太、國武雅司、反応・吸着の同時平衡制御を利用した二次元規則性高分子ナノ構造の自己組織的構築、*Colloid & Interface Commun*, 査読有、36、2011、24-26.

〔学会発表〕(計 23 件)

以下、招待依頼講演のみ、記す。

國武雅司、ソフト溶液プロセスによる芳香族超薄膜の化学液相成長、第21回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議、2013/12/6 (岡山)、招待講演

國武雅司、相互作用バランス制御から生まれる高分子の階層的構造制御、第58回高分子夏季大学、2013/7/17-19 (広島)、依頼講演

國武雅司、電気化学STMで観察した固液界面その場反応によるナノ構造制御、電気化学会第80回大会、招2610、2013/3/30 (仙台)、招待講演

M. Kunitake, 2-D and 3-D Polymeric

Nano-Architectures Prepared on Substrates using Soft Solution (ICEAN2012) 2012/10/22-25(Brisbane, Australia),招待講演

M. Kunitake, Self-Assembly of 2-D Nanoarchitectures Based on Adsorption/Reaction Equilibria in Solutions, 2012 Supramolecular Chemistry Conference in Lanzarote (Spain), 2012/2/21-24,依頼講演

M. Kunitake, Construction and In-Situ Observation of Polymeric Nano-architectures on Surfaces Prepared by Soft Solution Processes, 2011 Pusan-Gyeongnam/Kyushu-Seibu Joint Symposium on High Polymers (15th) and Fibers (13th), 2011/10/27-29. (Busan) 招待講演

〔図書〕(計 1 件)

國武雅司、上村忍、株式会社NTS、界面その場成長による高分子ナノシートの創成「高分子ナノテクノロジーハンドブック～最新ポリマーABC技術を中心に～」, 第3編 高分子ナノ加工 第2章 ナノサイズマテリアル 第3節 薄膜, 西敏夫編集, 2014 発行

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://chem.chem.kumamoto-u.ac.jp/~polymers/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

國武 雅司 (KUNITAKE, Masashi)
熊本大学・自然科学研究科・教授
研究者番号: 40205109

(2) 研究分担者

上村 忍 (UEMURA, Shinobu)
香川大学・工学部・講師
研究者番号: 60423498